

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01134809 A**

(43) Date of publication of application: **26 . 05 . 89**

(51) Int. Cl.

**H01B 12/02**

(21) Application number: **62291249**

(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**

(22) Date of filing: **18 . 11 . 87**

(72) Inventor: **KOIZUMI MISAO**

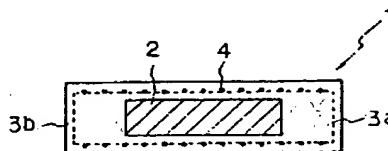
(54) **SUPERCONDUCTIVE WIRE MATERIAL**

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To seek to increase the mechanical strength by providing complex metal layer reinforced with inorganic fiber material and/or metal wire consisting of the specified substance round an oxide superconductor.

**CONSTITUTION:** A superconductor 1 is provided, round an oxide superconductor 2, with a complex metal layer which is formed with, e.g., silver tube 3a, silver layer 3b and carbon fiber 4. The superconductor 1 comes to have strength in accordance with mechanical strength of the sheathed complex metal layer and flexibility in accordance with flexibility of the complex metal layer, and compensates extendability and flexibility deficient in the oxide superconductor 2. Ceramics fibers consisting of boron fibers are used for inorganic fiber material, and steel wire, for metal wire and the specified substance such as silver, etc., for base material metal which constitutes the complex metal layer. The oxide superconductor is specified to perovskite type one which contains rare earth element, or the like.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-134809

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>  
H 01 B 12/02

識別記号  
ZAA

庁内整理番号  
8623-5E

④ 公開 平成1年(1989)5月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 超電導線材

⑰ 特 願 昭62-291249

⑱ 出 願 昭62(1987)11月18日

⑲ 発 明 者 小 泉 操 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 須 山 佐 一

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

超電導線材

##### 2. 特許請求の範囲

(1) 酸化物超電導体の外周に、無機繊維材料および/または金属線で補強された複合金属層を設けてなることを特徴とする超電導線材。

(2) 無機繊維材料は、ボロン繊維、Si-Ti-C-O系繊維、炭素繊維、ガラス繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、炭化ケイ素繊維およびチタン酸カリウム繊維の少なくとも1種からなるセラミックス長繊維またはセラミックス短繊維であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の超電導線材。

(3) 金属線は、銅線、ステンレス鋼線、タングステン線およびモリブデン線の少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の超電導線材。

(4) 複合金属層を構成する基材金属は、金、白金、銀、銅またはこれらの合金であることを特徴

とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項記載の超電導線材。

(5) 酸化物超電導体は、希土類元素を含有するペロブスカイト型の酸化物超電導体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項記載の超電導線材。

(6) 酸化物超電導体は、Ln元素(Lnは、希土類元素から選ばれた少なくとも1種の元素)、BaおよびCuを原子比で実質的に1:2:3の割合で含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか1項記載の超電導線材。

(7) 酸化物超電導体は、 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ( $\delta$ は酸素欠陥を表わす)で表わされる酸素欠陥型ペロブスカイト構造を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれか1項記載の超電導線材。

##### 3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、酸化物超電導体を用いた超電導線

材に関する。

(従来の技術)

近年、Ba-La-Cu-O系の層状ペロブスカイト型の酸化物が高い臨界温度を有する可能性のあることが発表されて以来、各所で酸化物超電導体の研究が行われている(2. Phys. B Condensed Matter 64, 189-193(1986))。その中でもY-Ba-Cu-O系で代表される酸素欠陥を有する欠陥ペロブスカイト型( $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 型)( $\delta$ は酸素欠陥を表わし通常1以下、Lnは、Y、La、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tb、YbおよびLuから選ばれた少なくとも1種の元素、Baの一部はSr等で置換可能)の酸化物超電導体は、臨界温度が90K以上と液体窒素以上の高い温度を示すため非常に有望な材料として注目されている(Phys. Rev. Lett. Vol. 58 No. 9, 908-910)。

しかしながら、この酸化物超電導体は結晶性の酸化物であって延性および可塑性に乏しいため、そのままでは機械的応力に対して弱く、一定値以上至むと超電導特性が低下または消滅する。

特長としている。

本発明には各種の酸化物超電導体を用いることができるが、臨界温度の高い、希土類元素含有のペロブスカイト型の酸化物超電導体を用いた場合に特に実用的効果大きい。

上記の希土類元素を含有しペロブスカイト型構造を有する酸化物超電導体は、超電導状態を實現できるものであればよく、 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系( $\delta$ は酸素欠陥を表し通常1以下の数、Lnは、Y、La、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tb、YbおよびLuから選ばれた少なくとも1種の元素、Baの一部はSr等で置換可能)等の酸素欠陥を有する欠陥ペロブスカイト型、Sr-La-Cu-O系等の層状ペロブスカイト型等の広義にペロブスカイト型を有する酸化物が例示される。また希土類元素も広義の定義とし、Sc、YおよびLa系を含むものとする。代表的な系としてY-Ba-Cu-O系のほかに、YをEu、Dy、Ho、Er、Tb、Yb、Lu等の希土類で置換した系、Sc-Ba-Cu-O系、Sr-La-Cu-O系、さらにSrをBa、Caで置換した系等が挙げられる。

したがって、従来、銀管または銅管のような常電導金属管に酸化物超電導体を充填して伸線加工、熱処理および酸素導入のための処理を施して得ていた酸化物超電導線材についても、その用途によっては、常電導金属管の機械的強度だけでは実用的な強度、たとえば引張り強度、曲げ強度等を得ることが困難であるという問題があった。

(発明が解決しようとする問題点)

このように、従来の酸化物超電導線材は、用途によっては機械的強度が不充分であるという問題があった。

本発明は、このような従来の欠点を解消すべくなされたもので、酸化物超電導体からなり、かつ、実用上十分な機械的強度を有する超電導線材を提供することを目的としている。

[発明の構成]

(問題点を解決するための手段)。

すなわち、本発明の超電導線材は、酸化物超電導体の外周に、無機繊維材料および/または金属線で補強された複合金属管を設けてなることを

本発明に用いる酸化物超電導体は、たとえば以下に示す製造方法により得ることができる。

まず、Y、Ba、Cu等のペロブスカイト型酸化物超電導体の構成元素を充分混合する。混合の際には、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、CuO等の酸化物を原料として用いることができる。また、これらの酸化物のほかに、焼成後酸化物に転化する炭酸塩、硝酸塩、水酸化物等の化合物を用いてもよい。さらには、共沈法等で得たシュウ酸塩等を用いてもよい。ペロブスカイト型酸化物超電導体を構成する元素は、基本的に化学量論比の組成となるように混合するが、多少製造条件等との関係でずれていても差支えない。たとえば、Y-Ba-Cu-O系ではY 1 molに対しBa 2 mol、Cu 3 molが標準組成であるが、実用上はY 1 molに対して、Ba  $2 \pm 0.6$  mol、Cu  $3 \pm 0.2$  mol程度のずれは問題ない。

前述の原料を混合した後、仮焼、粉碎し所望の形状にした後、850～980℃程度で焼成する。仮焼は必ずしも必要ではない。仮焼および焼成は充分な酸素が供給できるような酸素含有雰囲気中で

行うことが好ましい。所望の形状に焼成した後、酸素含有雰囲気中で熱処理して超電導特性を付与する。上記熱処理は、通常 600℃以下で徐冷しながら行うようにする。

このようにして得られた酸化物超電導体は、酸素欠陥を有する酸素欠陥型ペロブスカイト構造 ( $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta$ は通常 1以下))となる。なお、BaをSr、Caの少なくとも 1種で置換することもでき、さらにCuの一部をTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn等で置換することもできる。

この置換量は、超電導特性を低下させない程度の範囲で適宜設定可能であるが、あまりに多量の置換は超電導特性を低下させてしまうので80mol%以下、さらに実用上は20mol%以下程度までとする。

本発明に用いる複合金属層を構成する基材金属としては、金、白金、銀、銅またはこれらの合金等の導電性に優れたものが適している。

またこれらの基材金属に複合させる繊維材料としては、ボロン繊維、Si-Ti-C-O系繊維(チラノ繊維:商品名、宇部興産社製、等)、炭素繊維、

このようにして得られた素線の長手方向に前記無機繊維材料および/または金属線を添わせて、めっき法、蒸着法、溶射法、機械的圧着法、ろう付け法等により、素線を構成する常電導金属と無機繊維材料および/または金属線とを複合させる。複合に際しては、常電導金属と無機繊維材料および/または金属線との反応を防止するため、必要に応じてクロム化合物等の表面処理剤を添加してもよい。また、複合を容易に行うために、事前に常電導金属の表面に溝を切る等の表面処理を施しておいてもよい。

しかる後、酸素含有雰囲気中で 850~980℃程度で焼成する。焼成後、酸素含有雰囲気中で 600℃以下を徐冷し、酸化物超電導体の結晶構造中の酸素空席に酸素を導入して超電導特性を向上させる。

なお、本発明の超電導線材に用いる無機繊維材料および/または金属線およびその複合方法は、超電導線材の用途、性能およびこれらに伴う製造時の熱的条件の違い、たとえば、酸化物超電導体

ガラス繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、炭化ケイ素繊維およびチタン酸カリウム繊維の少なくとも 1種からなるセラミックス長繊維またはセラミックス短繊維等の可撓性を有し、かつ引張り強度の大きいものが好ましい。また、前記基材金属に複合させる金属線としては、銅線、ステンレス鋼線、タングステン線およびモリブデン線等の可撓性を有し、かつ引張り強度の大きい金属線の少なくとも 1種を用いることが好ましい。

本発明の超電導線材は、たとえば次のような方法により製造される。

#### (イ) 基材金属の表面を複合材で覆う方法

まず、酸化物超電導体をボールミル等の公知の手段により粉砕して得た酸化物超電導体粉末または酸化物超電導体の原料粉末を、銅または銅等からなる常電導金属管に充填する。次に、この金属管をスュージングマシン等により管外からつき固め、冷間で線引きして金属管の外径を元の外径の1/10以下、好ましくは1/20以下程度にまで縮径加工を施して、素線を成形する。

粉末を焼成するのではなく熔融して酸化物超電導体を得る等の違い等に応じて、種々選択可能である。

#### (ロ) 基材金属中に無機繊維を分散させる方法

常電導金属管の素材の金属を熔融させて無機繊維を分散させて管状に押出し、この内部に酸化物超電導体を充填した後、減面加工を行う。

なお、この方法においても、(イ)に記載した方法と同様の各種の変形が可能である。

#### (作用)

本発明の超電導線材においては、常電導金属層に複合された無機繊維材料および/または金属線の機械的強度の大きさに対応して、超電導線材全体の機械的強度も向上する。したがって、無機繊維材料および/または金属線として、前述の可撓性を有しかつ引張り強度の大きいものを用いることにより、可撓性を有し、かつ、機械的強度の向上された超電導線材を得ることができる。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例について説明する。

## 実施例

酸化物超電導体の原料として、 $\text{BaCO}_3$  粉末 2 mol%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末 0.5mol%、 $\text{CuO}$  粉末 3mol%を用い、これらを充分混合して大気中 900℃で 8時間焼成した後ボールミルを用いて粉碎し、酸化物超電導体粉末を得た。

次に、この酸化物超電導体粉末を外径40mm、内径30mm、長さ 100mmの一端を銅材により封止した銅管の中に入れ、他端に銅材の柱をした後、冷間で線引きおよび成型加工して、断面寸法 1mm× 4mmの素線を得た。

この素線の外周に、素線の長手方向に沿って多数の炭素繊維糸を沿わせ、この上にイオンブレーティング法により銅を被覆して素線に炭素繊維糸を複合させた。

しかる後、酸素含有雰囲気中で 950℃で24時間熱処理した後、600℃からは 2℃/分で徐冷して超電導線材を得た。

図はこのようなして得られた超電導線材を示すもので、1は本実施例の超電導線材、2は酸化物

超電導体、3aは酸化物超電導体2を充填した銅管、4は銅管3a上に複合された炭素繊維糸、3bは炭素繊維糸4を銅管3aに複合させるために設けた銅層を示しており、銅管3a、銅層3bおよび炭素繊維糸4により、複合金属層が形成されている。

このようにして得た超電導線材の、張力を加えないときの臨界温度は90 K、77 Kでの臨界電流密度は 200 A/cm<sup>2</sup>であった。また、3.5kg/cm<sup>2</sup>の張力を加えたときの臨界電流密度は 198 A/cm<sup>2</sup>であり、機械的応力による超電導特性の低下は小さかった。

## 比較例

銅管に炭素繊維糸を複合させなかった以外は実施例と同様にして、超電導線材を得た。

この超電導線材の、張力を加えないときの臨界温度は90 K、77 Kでの臨界電流密度は 200 A/cm<sup>2</sup>であった。また、3.5kg/cm<sup>2</sup>の張力を加えたときの臨界電流密度は80 A/cm<sup>2</sup>であり、機械的応力による超電導特性の低下は実施例と比較して大きか

った。

## 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の超電導線材は、機械的応力による超電導特性の低下を抑制することができ、実用的な機械的強度を得ることができる。

また、可塑性も有しているため、本発明によれば、酸化物超電導体を用いた超電導線材の用途を広げることが可能となる。

## 4. 図面の簡単な説明

図は、本発明の超電導線材の横断面の模式図である。

- 1 …… 超電導線材
- 2 …… 酸化物超電導体
- 3 a …… 銅管
- 3 b …… 銅層
- 4 …… 炭素繊維糸

